

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-220345

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.⁵
B 01 D 53/34
F 23 J 15/00

識別記号 136 A 6953-4D
Z 6850-3K

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平3-344284
(62)分割の表示 特願昭59-180698の分割
(22)出願日 昭和59年(1984)8月31日

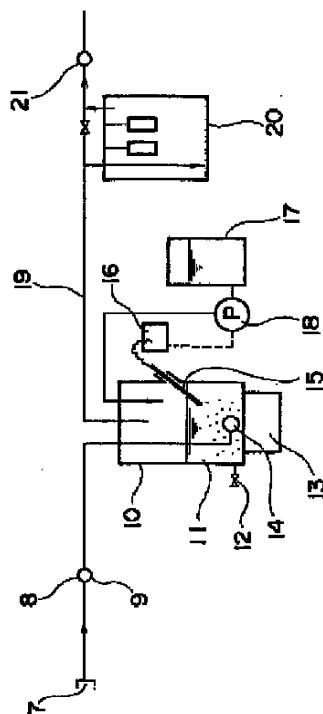
(71)出願人 000004123
日本钢管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(72)発明者 橋口 成彬
神奈川県横浜市磯子区岡村7-8-3
(72)発明者 山岸 三樹
東京都目黒区中町2-3-6
(72)発明者 宮地 常晴
神奈川県海老名市国分寺台5-16-19
(74)代理人 弁理士 佐々木 宗治 (外1名)

(54)【発明の名称】 排ガス中の水銀除去方法

(57)【要約】

【目的】 濕式法によって例えばごみ焼却炉からの排ガス中の塩化第二水銀を除去する方法を提供する。

【構成】 排ガスの湿式法による洗浄容器10内の洗浄液11に苛性ソーダを溶解して酸性ガス処理を行い、この洗浄液11のCOD、酸化還元電位に応じて、この洗浄液11中に次亜塩素ソーダの水溶液17を添加することにより、洗浄液11中の水銀の還元物質を酸化して水銀の還元を防止しつつ洗浄する水銀除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式法による洗煙装置を有する廃棄物焼却炉における排ガス中の水銀除去方法であつて、前記洗煙装置でアルカリ洗浄液により酸性ガス処理を施し、かつ該洗浄液に酸化剤を添加することを特徴とする排ガス中の水銀除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス特にごみ焼却炉から排出される排ガス中の湿式水銀除去方法に関するものである。 10

【0002】

【従来の技術】 従来排ガス中の有害物質は、環境汚染の防止の観点から法規制の対象となっている。ごみ焼却炉から排出される排ガス中にも、有害物質として塩化水素(HCl)、二酸化硫黄(SO₂)が含まれているところから、乾式法、半乾式法、湿式法によりこれら有害物質が除去されていた。

【0003】 ところで、近年ごみ焼却炉から排出される排ガス中にWHO(世界保健機構)の環境ガイドラインである0.05mg/m³以上の量の水銀が含まれていることが明らかになり、社会問題化している。

【0004】 他方、以前から水銀除去手段として既知のものに、例えば特公昭48-38080号公報に開示されているような水銀法による苛性ソーダ製造時に発生する水素ガス中の水銀を除去する技術がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述の特公昭48-38080号公報に代表される従来の水銀除去技術は、電解槽の水銀が水銀蒸気となって水素ガスに混入するか、あるいは水素ガス発生時に水銀が同伴したものを作りとしている。即ち、金属水銀状で水素ガス中に存在するものを対象とするものである。これに対して、ごみ焼却炉においては、雑多の塩素ガス、塩化水素ガス等の塩素の発生要因があり、これが水銀と反応して排ガス中に塩化第二水銀の状態で含まれている。さらに、未燃物質等の還元性物質が含まれており、既知の水銀法による苛性ソーダ製造時の水銀除去技術は適用できない。

【0006】 一方、前述(従来の技術)の現存の排ガス中の有害ガス除去装置は、乾式、半乾式、湿式のいずれの方法も除去の対象を主として塩化水素(HCl)、二酸化硫黄(SO₂)においているところから、水銀の除去は困難であり、わずかに湿式法で微量の水銀が除去されるのみであった。

【0007】 ところで、前記の塩化第二水銀は、水への溶解度が0℃で3.6g/100mL、100℃で6.13g/100mLであるから、大量の水で塩化第二水銀を含む排ガスを洗浄する方法が考えられる。しかし、焼却炉の排ガス中には塩化水素や二酸化硫黄を含む

ため、アルカリ水溶液による洗浄が必要であり、さらに塩化第二水銀除去のため排ガスを大量の水で洗浄することは、多量の希釈されたアルカリ水溶液を処理する手段が必要となり、実際上困難である。

【0008】 又、前述の特公昭48-38080号公報などのように、多量の強力な酸化剤で金属水銀(Hg⁰)を酸化してイオン状の水銀状態(Hg²⁺)にし、水の極性を利用してこれを洗浄する方法がある。しかし強力な酸化剤の過剰の添加は装置を腐食させるので、かかる装置の腐食を伴う手段は装置の運転及び維持管理の面から好ましくない。

【0009】 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、現存の廃棄物焼却プロセスはもとより、新たに建設する廃棄物焼却プロセスデザインにも直ちに適用でき、さらに実際上の装置の運転及び維持管理の面からも適正な範囲で、湿式法によって排ガス中の塩化第二水銀を除去する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明に係る排ガス中の水銀除去方法は、湿式法による洗煙手段を有する廃棄物焼却炉において、洗煙装置でアルカリ洗浄液により酸性ガス処理を施し、かつこの洗浄液に酸化剤を添加するものである。

【0011】 ところで、現存の有害ガス除去装置はスプレー塔、段塔等の洗浄塔で構成され、排ガスとアルカリ水溶液の洗浄液を接触させ、排ガス中の塩化水素及び二酸化硫黄等の有害物とアルカリを反応させて塩にし、塔の底部より抜き出す手段を探っている。その際、塩化第二水銀はその溶解度が著しく大きいところから、洗浄液中に完全に溶解し、しかも塩化第二水銀は単塩のままで不安定であるが塩化アンモニウム(NH₄Cl)、塩化ナトリウム(NaCl)等の可溶性塩化物が共存すると錯塩を形成し安定となるため、洗浄液中で安定した塩化第二水銀(実際はクロロ錯イオンとなっているものが多いが、それらも含め塩化第二水銀と総称する)の状態で存在するものと考えられていた。これは、洗浄後の洗浄液には塩化ナトリウム(NaCl)、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)等の種々の塩が10~15%共存し、塩化第二水銀と錯塩を形成する可溶性塩化物の塩も共存しているからである。

【0012】 ところが、発明者等の研究によると、排ガス中の塩化第二水銀は洗浄液中等の種々の還元性物質、例えば亜硫酸塩等により容易に還元されて、水に殆ど溶解性の無い金属水銀となり、洗浄液中より大気に揮散することが明らかとなった。

【0013】 そこで本発明においては、アルカリ洗浄液により排ガス中に存在している塩化水素や二酸化硫黄等の酸性ガスは中和して塩となり、これらは洗浄液とともに排出される。そして同時に、装置の腐食を防止して、

しかも洗浄液中に共存する塩の平衡を乱すことなく、洗浄液中の還元性物質を酸化して塩化第二水銀の還元を防止するように、酸化剤を添加すれば、余分の酸化剤を添加する必要のない効率的な水銀除去方法となる。

【0014】

【実施例】図1は本発明が適用される有害ガス除去装置を含む廃棄物焼却プロセスの一実施例を示すブロック図である。廃棄物は焼却炉1に投入して900℃～1200℃で焼却され、その際排出する排ガスは排ガス冷却装置2で約300℃程度に冷却される。ついで電気集塵器3で塵を除去したのち有害ガス除去装置4の下部から導入され、向流式にスプレー塔、段塔、充填塔等で苛性ソーダ等のアルカリ水溶液と接触させ、排ガス中の塩化水素、二酸化硫黄等の有害物質をアルカリと反応させて塩化ナトリウム(NaCl)、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)等の塩にして除去する(酸性ガス処理)。一方、焼却炉から発生する水銀は、焼却炉発生ガス特有の塩素及び塩化水素等の併存により塩化第二水銀(HgCl₂)となって有害ガス除去装置4でアルカリ水溶液の洗浄液と接触する。なお、アルカリ水溶液は、通常20%の苛性ソーダ溶液を添加し、弱アルカリ性のものが使用される。

【0015】本発明による排ガス中の水銀除去方法は、このような有害ガス除去装置4の洗浄塔において、洗浄時に酸性ガス処理を行いつつ、洗浄中に酸化剤を添加することにより洗浄液中に含まれる還元物質を酸化し、前記還元物質が塩化第二水銀を還元するのを有効的に防止することをその特徴とするものである。

【0016】ところで、洗浄液中の還元物質の量は、各焼却炉の廃棄物組成、焼却条件等により異なる。従つて、酸化剤の投入量もこれに応じて変化させる必要がある。もし、還元物質の量に比して酸化剤の添加量が少ない場合は金属水銀が排ガス中に残り、逆に還元物質の量に比して酸化剤の添加量が多い場合は、過剰な酸化剤のため装置の金属等の腐食が発生するからである。

【0017】酸化剤の添加量を制御するために、洗浄液中で還元剤として働く亜硫酸塩を直接検出することも考えられる。しかし、例えば亜硫酸塩を直接検出することは、共存するガス成分の影響を受け易く、また焼却炉ごとに排ガス成分の濃度決定が困難なため実際的ではない。これは還元性物質は硫黄酸化物以外にも存在し、直接、塩化第二水銀の還元を抑制するに必要なだけの酸化剤を添加するに必要な指針として使用し得ないことが明らかになったからである。

【0018】本実施例においては、還元物質の量を把握する手段として、洗浄液中のCOD値、酸化還元電位の中の少なくとも一つの測定値を用いるものである。即ち、還元物質と酸化剤がバランスして塩化第二水銀の還元が行われなくなったときの酸化還元電位とCODの値

(以下基準酸化還元電位、基準COD値という)を予め

実験によって求めておく。そして、洗浄液中のCOD値、酸化還元電位の内少なくとも一つを測定し、これらの値に応じて、即ち、測定されたCOD値、酸化還元電位を基準酸化還元電位、基準COD値に近づけるように酸化剤を添加する。

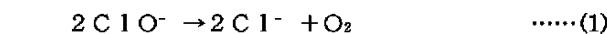
【0019】酸化還元電位は塩化銀と白金(Pt)の組合せによる複合電極、塩化カリ(KCl)と白金(Pt)の組合せによる複合電極、塩化銀と金(Au)との複合電極等で測定することができる。ある焼却プロセスの洗浄塔の洗浄液を塩化銀と白金の複合電極により酸化還元電位を測定した結果では、約300mVの電位以上で酸化剤を添加すればよいことが明らかになっている。洗浄液に附する複合電極は、洗浄液に混入し共存する物質により適宜選択して使用するが、通常の洗浄液ではこの塩化銀と白金の複合電極を使用することができる。

【0020】また、洗浄液中のCOD(化学的酸素要求量)値を測定し、次いで、酸化剤を洗浄液に添加して塩化第二水銀が還元され、金属状水銀となって揮散しなくなる時の洗浄液のCOD値を測定し、その範囲のCOD値により洗浄液に添加する酸化剤の量を制御してもよい。

【0021】COD値は亜硫酸塩の還元物質はもとより、有機物等の還元物質の量を測定するところから、理論的に洗浄液中の酸化還元電位とどのような関係にあるのか、明らかにされていなかった。しかし、本発明の発明者等が研究の結果、図2に示すようにCODと洗浄液中の酸化還元電位とは近似的な相関関係を示すことが明らかとなり、酸化還元電位と同様に酸化剤の添加量を制御するのに使用しうることが明らかになった。ある廃棄物焼却プロセスの洗浄塔の洗浄液で、CODの値を100mg/リットル以下になるよう酸化剤を添加すれば、塩化第二水銀の還元が抑制されることが明らかになっている。

【0022】洗浄液中で酸化剤は、分解して酸素と所定のイオンを生じ、電子の授受を伴うことから、洗浄液中に共存する塩、イオン等との反応を考慮する必要がある。その点から次亜塩酸塩、過酸化水素の使用が好ましい。特に過酸化水素は、分解に際して腐食性ガスの発生が無いので、耐食性の無い材質の洗浄塔では好ましい。

【0023】次亜塩素酸ソーダはアルカリ性では次の如く



過酸化水素は次の如く



酸素を生じ、還元物質を酸化し、塩化第二水銀の還元を抑制する。

【0024】なお次亜塩素酸塩、過酸化水素は単体の状態で洗浄液に添加してもよいが、取扱い上水溶液の状態のものを添加することが好ましい。

【0025】酸化剤を添加する洗浄液は、上記の酸化剤

を酸化剤として機能させるため及び排ガス中の塩酸、二酸化硫黄を除去するため、洗浄液中に共存する塩の状態等からpHが7以上、好ましくはpHが7~12の範囲、より好ましくはpHが8~11の範囲が望ましい。なお、酸化剤として、次亜塩素酸塩を使用する場合、塩化第二水銀を還元する還元性物質を酸化するに必要な次亜塩素酸塩の量を定めておき、次亜塩素酸塩が酸化剤として機能する際に発生する塩素を測定し、排出する排ガス又は洗浄液の塩素濃度がある一定値になるように次亜塩素酸塩の添加量を制御してもよい。

【0026】上記酸化剤を添加する場所は、洗煙装置の洗浄塔内下部に滞留する洗浄液中、あるいは塔内の他の適当な箇所でもよく、又洗浄液を一旦洗浄塔から抜き出して別のタンクに貯め、そこで添加してもよい。

【0027】実験例；図3は本発明による排ガス中の水銀除去方法の実験に用いた装置の概略を示す説明図である。図において、7は電気集塵器の排ガス出口であり、8は出口7に連結した実験用の排ガス採取用の管である。9は洗浄装置に入る前の排ガスを分析するためのサンプリング箇所を示す。10は実験用の洗浄装置である有効容量1リットルのガラス製の容器、11は容器10に貯められている洗浄液で、実際の廃棄物焼却プロセスの有害ガス除去装置の洗浄塔に使用されているものを抜出したものである。12は容器に取付けたバルブで、隨時洗浄液中のCODを測定するためにサンプリングするためのものである。また、13は温度制御装置で、洗浄液の温度を実装置と同様の温度に維持するためのものである。

【0028】14は散気ボールで、管8に連結され、排ガスが分散して洗浄液11に吹き込まれる。15は酸化還元電位測定装置16の電極で、本実験では塩化銀(AgCl)と白金(Pt)の複合電極を用いた。17は次亜塩素酸ソーダの水溶液(又は他の酸化剤)を入れた容器で、次亜塩素酸ソーダの水溶液はポンプ18により、洗浄液11に添加される。19は洗浄液11で洗浄され

た排ガスの排出用の管であり、容器20の中で循環した後排出するようになっている。管19の端部には洗浄後の排ガスを分析するサンプリング器21が取付けられており、また容器20の中には排ガスによる装置の材料の腐食実験を行うためのSS材及びSUS材のテストピースが吊り下げられている。

【0029】このように構成された実験装置で容器10中に実装置の濃度約10%の塩(NaCl, Na₂SO₄等)からなる洗浄液を入れ、pHを8に維持しながら排ガスを約1リットル/分の速度で洗浄液に吹き込んで洗浄する。この洗浄中に洗浄液の酸化還元電位を連続的に測定し、又CODは洗浄液を30分毎に抜出してJISK0102の方法により測定しながら、次亜塩素酸ソーダ又は過酸化水素を洗浄液に手動で制御することにより連続的に添加した。実験の1回の連続運転時間を6時間とし、又、容器20中のテストピースの暴露延時間を30時間として目視により判定した。

【0030】排ガス中の水銀の除去率は、洗浄液11で洗浄する前後の排ガスの水銀の濃度を測定し、その比率から求めた。また塩素は出口排ガス21をJIS K 0106の方法で測定した。

【0031】この実験において、酸化剤として次亜塩素酸ソーダを用いたものと用いないものについて、洗浄液の酸化還元電位の異なる3つの実験(実験番号1~3)について示すと、第1表の如き結果が得られた。表にみられるように、水銀除去率と出口塩素濃度を総合して評価すると、塩化第二水銀が還元されない酸化還元電位710mV以下の実験番号1又は3の場合が最も良好な結果を示した。なお、この酸化還元電位の710mVは、第1表の脚注にも示したように、実験に用いた実洗浄液において、酸化剤添加前にあらかじめ求めたもので、塩化第二水銀が還元されない酸化還元電位値である。

【0032】

【表1】

第1表

実験番号	洗淨液		酸化剤	排ガス		排ガスによる材料の腐食の程度
	酸化還元電位	pH		水銀除去率	出口塩素濃度	
1	530mV	8	次亜塩素酸ソーダ	80%	検出されず	なし
2	105mV	8	なし	12"	"	なし
3	820mV	8	次亜塩素酸ソーダ	81"	検出	わずかに腐食

また、同様の実験を、洗浄液のCOD値の異なる5つの実験（実験番号4～8）について示すと、第2表に示す結果が得られた。表から、塩化第二水銀が還元されないCOD値15mg/リットルに近い実験番号4の場合が最も良好な結果を示した。なお、上記COD値の15m

g/リットルも、第2表の脚注にも示したように、実洗浄液において、塩化第二水銀が還元されない値としてあらかじめ求めておいたCOD値である。

【0033】

【表2】

注) 実験番号1～3の洗浄液は実装置の同一液（以下実洗浄液という）をもとにしたものであり、この実洗浄液において、塩化第二水銀が還元されない酸化還元電位は710mVであった。

第2表

実験番号	洗浄液		酸化剤	排ガス		排ガスによる 材料の腐食の 程度
	COD	pH		水銀除去率	出口塩素濃度	
4	11mg/l	8	次亜塩素酸ソーダ	88%	-	わずかに腐食
5	30	8	"	74"	-	なし
6	105	8	"	22"	-	なし
7	150	8	"	10"	-	なし
8	20	8	過酸化水素	85%	-	なし

第1表、第2表の実験結果から、実洗浄液についてあらかじめ求めた塩化第二水銀が還元されない酸化還元電位又はCOD値の近傍になるように、洗浄液に対して酸化剤の添加を制御すれば、排ガス中の塩化第二水銀が高収率で除去され、かつ装置の腐食が少ないことが明らかになった。上述の実施例によって明らかなように、洗煙装置の洗浄液に酸性ガス処理を施しながら、適量の酸化剤を添加することによって、特にごみ焼却炉等に対して特有の効率的な排ガス中の水銀除去方法を提供することができる。

【0034】

40 【発明の効果】以上説明したように本発明は洗浄液に酸性ガス処理を施すとともに、酸化剤を添加することにより洗浄液をこれに添加する酸化剤を酸化剤として機能させるように弱アルカリ性に保ちながら、排ガス中の水銀を還元させることのない適度の酸化剤を添加できるので、排ガス中に不可避的に存在する塩酸や二酸化硫黄等の有害ガスを除去するとともに、排ガス中の水銀を効率よく除去できる。そして、この水銀除去方法は、新設は勿論現在の廃棄物焼却プロセスの有害ガス除去装置中の洗浄装置にも適用することができ、容易かつ簡単に排ガス中の水銀除去方法を提供することができる。又塩化第

50 注) 実験番号4～8の洗浄液は実装置の同一液(以下実洗浄液という)をもとにしたものであり、この実洗浄液において、塩化第二水銀が還元されないCOD値は15mg/lであった。

11

二水銀を洗浄装置で洗浄液中に溶解させるため、洗浄液の処理工程も容易となり、排ガスから大気中に塩化第二水銀が揮散しないため公害防止に役立つ効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】廃棄物焼却プロセスのブロック図である。

【図2】洗浄液中の酸化還元電位とCODの関係を示す線図である。

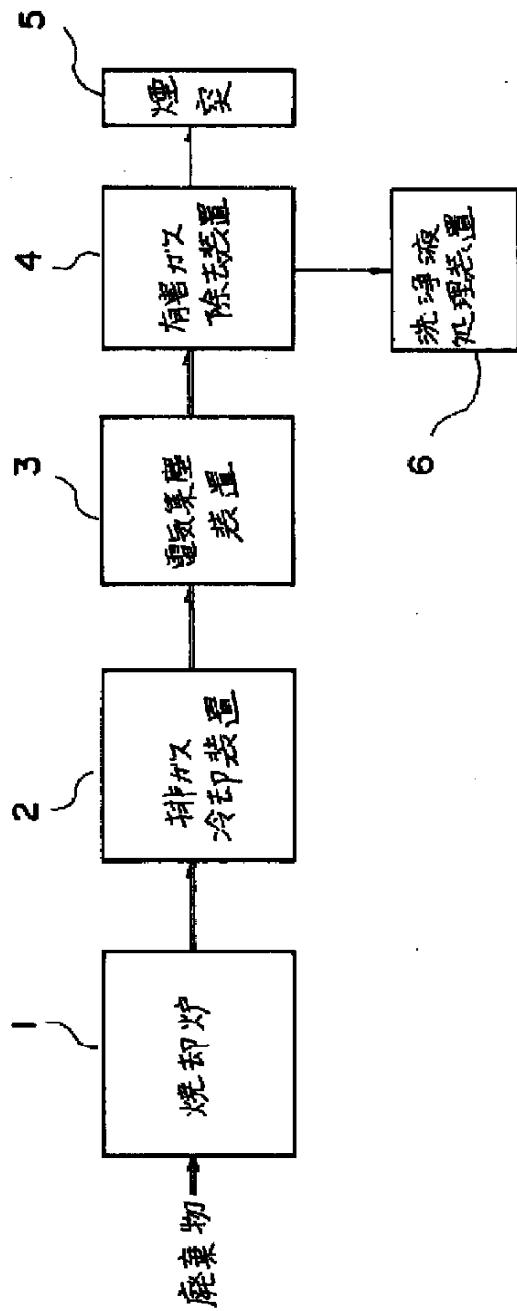
12

【図3】本発明の実験装置の概略説明図である。

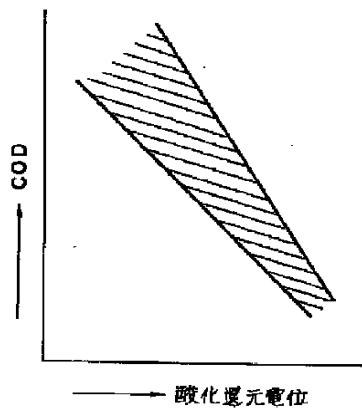
【符号の説明】

- 1 焼却炉
- 2 冷却装置
- 3 電気集塵機
- 4 有害ガス除去装置
- 5 煙突
- 6 洗浄液処理装置

【図1】



【図2】



【図3】

